

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-157269

(43) 公開日 平成6年(1994)6月3日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K	7/48	9051-4C		
	7/00	J 7252-4C		
		W 7252-4C		
	7/06	8615-4C		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平4-306751	(71) 出願人	000113470 ポーラ化成工業株式会社 静岡県静岡市弥生町6番48号
(22) 出願日	平成4年(1992)11月17日	(71) 出願人	391012774 中林 宣男 千葉県松戸市小金原5丁目6番20号
		(72) 発明者	釈 政雄 神奈川県横浜市戸塚区柏尾町560 ポーラ 化成工業株式会社戸塚研究所内
		(72) 発明者	大倉 さゆり 神奈川県横浜市戸塚区柏尾町560 ポーラ 化成工業株式会社戸塚研究所内
		(74) 代理人	弁理士 光石 俊郎 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化粧料

(57) 【要約】

【目的】 美肌効果および美髪効果に優れた化粧料を提供する。

【構成】 本発明の化粧料は、2-メタクリロイルオキシシエチルホスホリルコリン重合体（好ましくは分子量が5,000以上）を好適には化粧料全体に対して0.001～10重量%配合するものであり、肌あれ、つや不足等の皮膚及び毛髪状態を改善し、水分の保持を高めることができるとともに、感触的な弊害もない。

BEST AVAILABLE COPY

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンのホモ重合体を含有することを特徴とする化粧料。

【請求項2】 重合体の分子量が5,000以上である請求項1の記載の化粧料。

【請求項3】 重合体の含有量が化粧料全体に対して0.001~10重量%である請求項1または2に記載の化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は化粧料に関し、詳しくは皮膚に対しては保湿効果や肌荒れ改善効果に優れ、一方、毛髪に対しては皮膜形成作用に基づく保護効果に優れた化粧料を提供せんとするものである。

【0002】

【従来の技術】一般に皮膚の乾燥は、皮膚分泌物の量、特に皮脂分泌量の減退、細胞間脂質やアミノ酸などの天然保湿因子の減少により、角層のバリア機能が低下し、経表皮性水分損失（以下、TEWLと略す）が大きくなったときにおこる。従って冬季や、過剰な皮膚洗浄、年齢、体質などによる皮膚分泌物の減少により皮膚乾燥が増悪し、角層水分量が10%程度以下に低下した状態を特にドライスキンと称している。このように皮膚が乾燥状態になると皮膚のつやは低下し、小じわが目立つなどの弊害がでてくる。同様に、毛髪についても毛髪中の水分量が減少することにより髪はなめらかさを失ない、またつやが低下するなどの弊害を生じる。

【0003】従来、これらの皮膚状態や毛髪状態を改善するためには、角層や毛髪の水分含有量の低下を防止し、正常な機能を維持することが必要であり、これまで各種の方法が研究されてきた。その結果、提案された方法としては、皮膚との密着性が良く、疎水性を有するワセリン軟膏や油中水型乳化物などの閉塞剤を用いてTEWLを抑制する方法と、吸湿力、保湿力を有する例えばヒアルロン酸、キチンなどの多糖類、コラーゲン、エラスチンなどの蛋白質類、ソルビトール、エチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、およびピロリドンカルボン酸ソーダ、乳酸ソーダなどの有機酸塩類等の吸湿剤、保湿剤を皮膚科基剤中や毛髪科基剤中に配合することにより、水和効果を高める方法とがあった。また、最近では角層などの細胞間脂質の成分であるセラミドやスフィンゴ脂質が水分の保持に重要な働きをしていることが解明され、合成や天然抽出のセラミドなどを

2

配合することも行なわれつつある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、前記の従来知られている方法はいずれも水分保持能力が充分なものとは言えないばかりか、閉塞剤を用いた場合は油っぽく、ベタベタするなどの不快な感触を与える欠点があり、一方、吸湿剤、保湿剤を用いた場合にも効果を高めるためには多量に配合しなければならず、その結果としてベタベタ感やヌメリ感等の不快な感触を与えるという問題があり、実際には処方系では多量に配合することが不可能である。更には経時や微生物に対する安定性に劣るという欠点もあった。また、一物質で角層の吸保湿機能を助ける、①HAのような吸保湿作用と、②セラミド等の細胞間脂質ラメラ層の形成促進・安定化作用、を併せもつものはいまだ存在しない。

【0005】本発明は斯かる実情に鑑みてなされたものであって、肌あれ、つや不足等の乾燥に起因する皮膚及び毛髪状態を改善し、充分な水分保持により潤いを与える、いわゆる美肌及び美髪効果を有するとともに、感触的にも問題の殆んどない化粧料を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するため鋭意研究を行なった結果、生体膜の主成分であるリン脂質（ホスファチジルコリン）の極性基と同一の構造を有する2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンを構成単位とするポリマー物質が吸湿、保湿作用に基づく水分保持機能が強く、またラメラ形成促進・安定化作用や皮膜形成能に優れていることを見出し、これに基づいて本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明は、2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンのホモ重合体を含有することを特徴とする化粧料である。または重合体の分子量が5,000以上であり、または重合体の含有量が化粧料全体に対して0.001~10重量%である化粧料に関するものである。

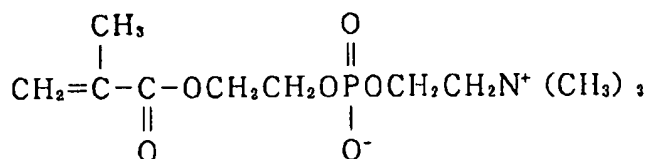
【0008】以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明に適用される重合体は、下記「化1」に示す一般式(1)で示される2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン（以下MPCと略記）を重合させて得られるものである。

【0010】

【化1】

一般式 (I)



【0011】かかるMPCについては、例えば2-プロモエチルホスホリルジクロリドと2-ヒドロキシエチルホスホリルジクロリドと2-ヒドロキシエチルメタクリレートとを反応させて2-メタクリロイルオキシエチル-2'-プロモエチルリン酸を得、更にこれをトリメチルアミンとメタノール溶液中で反応させて得ることができる。(高分子論文集, Vol. 35, P423~427, 1978)

【0012】次に、重合体の製造方法については常法に従えば良く、MPCを溶媒中で重合開始剤の存在下、反応させて得られる。ここで使用される溶媒としては、MPCが溶解するものであれば良く、具体的には水、メタノール、エタノール、プロパノール、t-ブタノール、ベンゼン、トルエン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、クロロホルムまたはこれらの混合溶媒等が例示される。また、重合開始剤としては、通常のラジカル開始剤ならば何れを用いても良く、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、3-カルボキシプロピオニトリル、アゾビスマレノニトリル等の脂肪酸アゾ化合物や過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過硫酸カリウム等の有機過酸化物を挙げることができる。 *

3200~2900 (CH₂, CH₃)、1720 (C=O)
1100~1200 (C-O-C)、1250 (P=O)

【0017】○分子量測定

ポリマーの水-エタノール {80/20 (V/V)} 溶液をGPCを用いて分析測定した結果、ポリエチレングリコール換算で37,000であった。

【0018】上記の如くして得られる本発明に係る重合体の分子量は、その使用目的に応じて種々調整することができるが、感触面、ゲル化能、皮膜形成能等を勘案した場合、通常はポリエチレングリコール(PEG)換算で5,000以上であり、好ましくは10,000以上である。すなわち、MPCの分子量がより小さくなると、水分保持機能やラメラ形成促進安定化作用が低下して好ましくない。

【0019】本発明の化粧料では、上記重合体が化粧料全体に対して、通常0.001~10重量%、好ましくは0.01~3重量%の範囲で含有される。

【0020】また、本発明の化粧料は、化粧水、乳液、クリーム、口紅、ファンデーションなどの形態で皮膚化粧料として用いることができ、一方、ヘアートニック、ヘアークリーム、ヘアローションなどの形態で毛髪化粧料として用いることができる。更に、重合体のゲル化

* 【0013】以下に、本発明に係る重合体の製造例を示す。

10 【0014】1. Poly (MPC) の合成

MPCを0.5mol/Lになるようにエタノールに溶解し、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)をモノマーに対して1mol%加える。溶液をガラス製反応器に入れアルゴンで十分に置換した後、封管する。60度にて4時間反応し、反応混合物を大量のジエチルエーテルに滴下してポリマーを沈澱させる。沈澱物をろ別し、ガラスフィルター上で十分にジエチルエーテルで洗浄した後、真空乾燥する。収率は約60%である。

20 【0015】2. 末端にカルボキシル基を有するPoly (MPC) の合成

開始剤としてAIBNの代わりにアゾビス(3-カルボキシプロピオニトリル)を用いた他は上記と同様の操作で反応を行った。反応時間を3時間とし、モノマーに対する開始剤の比率を3mol%として得られるポリマーの分子量を調整した。収率は約30%である。

【0016】○IR (cm⁻¹) 測定

能、皮膜形成能を利用してマッサージ料やバック料として用いることもできる。尚、これらの化粧料は常法に従って製造することができる。

【0021】更に、本発明の化粧料には重合体に加えて、必要に応じて界面活性剤、粉体または顔料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、保湿剤、ビタミン類、防腐剤、香料などを配合できる。

【0022】ここで、本発明に係る重合体が如何に優れた吸湿特性及び経時安定性を有するかの評価をするための実験を行なった。その内容を以下に示す。

【0023】実験1. MPC重合体の吸湿性

〔サンプル〕

(A) MPC重合体 (分子量12,000) (B) キトサン (比較品)

【0024】〔測定方法〕MPC重合体の50%エタノール溶液(5重量%)、キトサンの酢酸水溶液(5重量%)を調製し、各溶液5mlを25cm²のテフロン板上に流延した後、室温にて溶媒を揮散させ、厚さ約100μmの膜を作成した。これを、飽和塩溶液により各相対湿度(60%、80%、95%)に調整したデシケータ

5

6

一中に入れ、20℃以下、48時間後の重量増加率を測定した。その結果を図1に示す。

重量増加率(%) = [(48hr後の重量-初期重量) / 初期重量] × 100

【0025】〔結果〕図1の結果から明らかな如く、本発明に係るMPC重合体は、比較品であるキトサンに比べて高い吸湿性を有していることが示された。

【0026】実験2. MPC重合体の安定性
〔サンプル〕

* MPC重合体 (分子量15000)

【0027】〔測定方法〕各種バッファーによりpH4.0、6.0、8.0、9.0に調整した10%エタノール水溶液中に、夫々、サンプルを2重量%濃度で溶解し、40℃下で3ヶ月間放置してその状態を観察した。尚、スタート時には着色、沈殿は認められず透明であった。その結果を表1に示す。

【0028】

* 〔表1〕

経時安定性

項目	pH	4.0	6.0	8.0	9.0
沈 殿		なし	なし	なし	なし
透明性		透明	透明	透明	透明
着 色		なし	なし	なし	なし

【0029】表1の結果に示された如く、本発明に係るMPC重合体は、広いpH領域で経時安定性が優れていることが明らかとなった。

【0030】

【実施例】以下に、本発明の化粧料の実施例を示す。尚、配合割合は重量%である。

【0031】実施例1. o/w型乳液

ステアリン酸	1
ミツロウ	2
マイクロクリスタリンワックス	1
MPC重合体3%水溶液 (分子量35,000)	30
プロピレングリコール	5
グリセリン	2
エチルアルコール	5
防腐剤	0.3
香 料	0.3
精製水	53.4

【0032】実施例2. 化粧水

MPC重合体2%水溶液 (分子量20,000)	25
グリセリン	1.5
エタノール	6
プロピレングリコール	1.5
クエン酸	0.01
クエン酸ナトリウム	0.1
香 料	0.05
精製水	65.84

【0033】実施例3. クリーム

スクワラン	5
2-エチルヘキサン酸トリグリセリド	1
ワセリン	0.5
MPC重合体 3%水溶液 (分子量20,000)	50
グリセリン	3
1,3-ブタンジオール	4

7	8
ポリグリセリンポリオキシブチレンステアリルエーテル	2.5
香 料	0.2
精製水	33.8
【0034】実施例4. ヘアーローション	
MPC重合体2%水溶液(分子量45,000)	5
エタノール	10
グリセリン	3
カルボキシメチルキチン	0.01
ビタミンE	0.1
色 素	0.02
精製水	81.87
【0035】実施例5. ヘアークリーム	
スクワラン	30.0
ワセリン	3.0
ミツロウ	4.0
ステアリン酸	4.0
オリーブ油	2.0
ソルビタンモノステアレート	2.5
ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート	2.5
ブチルパラベン	0.1
MPC重合体10%水溶液(分子量40,000)	30
1, 3-ブタンジオール	2.5
ポリエチレングリコール200	1.5
トリエタノールアミン	1.0
メチルパラベン	0.1
香 料	0.2
精製水	16.6
【0036】(比較実験)本発明により得られた化粧品と従来の化粧品とを肌荒れ改善効果及び毛髪保護効果により比較した。	30
【0037】実験3. 人工的な肌荒れの改善効果	
【サンプル】	
(ア)本発明の実施例1の乳液	
(イ)本発明の実施例1の乳液からMPC重合体を除去(水を増量)した従来の乳液	
【0038】(実験方法)邦人女性10人(年齢20~37才)を被験者として、界面活性剤による人工的な肌荒れに対する改善効果を角層水分量の測定及び皮膚の判定により行なった。すなわち、前腕内側部の皮膚を対象とし、これに直径3cmのガラスコップを密着させ、そこへ10mlの5%ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を入れ軽く揺らしながら10分間放置した後処理液を回収し、さらに同一部位に次の20分間同一の処理液で放置した後処理液を回収して肌荒れを惹起させた。このSDS処理の1日後から、処理部位に1日2回当りサンプル(ア)または(イ)の乳液を塗布した。実験前後の角層水分量を下記測定法に従い表皮コンダクタンス値として測定した結果および皮膚を下記判定基準に従って判定した結果(平均値)を図2及び図3に示す。	40
【0039】1)角層水分量の測定	50
角層の水分量は田上らの方法に従い Capacitance conductance meter (IBM社MODEL IB-354)を用いて測定する。測定に際しては測定部位皮膚を37℃の温水で30秒間洗浄後、20℃、50%相対湿度下、5回測定してその平均を測定値とする。	
【0040】2)皮膚判定基準	
0:乾燥性落屑性変化を認めない。	
1:かすかな乾燥性落屑性変化を認める。(かすかな落屑または光沢)	
2:明瞭な乾燥性落屑性変化を認める。(処理部の境界が明瞭で、明瞭な落屑に一部光沢、亀裂)	
3:著しい乾燥性落屑性変化を認める。(明瞭な落屑に明瞭な光沢、亀裂)	
【0041】図2及び図3の結果に示された如く、本発明品の乳液であるサンプル(ア)は、従来品の乳液であるサンプル(イ)に比し、角層水分量の回復(表皮コンダクタンス値の上昇)や乾燥性皮膚に対して著しい効果のあることが実証された。	
【0042】実験4. 実使用テスト	
【サンプル】実験3でを使用したサンプル(ア)及び(イ)の乳液と同一のものをを用いた。	
【0043】(実験方法)日頃から肌荒れ、乾燥性の症状を訴える邦人女性40人(年齢20~49才)を無作	

為にA群、B群（各20人）に分け、A群にはサンプル（ア）の乳液を、またB群にはサンプル（イ）の乳液をそれぞれ1ヶ月間使用してもらった。1ヶ月後のしっとり感（保水効果）、肌のはりの改善（賦活効果）などの*

*美肌効果と使用中の感触（べたつき感）について群間比較を行なった。その結果を表2に示す。

【0044】

【表2】

実使用テスト

	美肌効果		感 触
	しっとりした	はりが良くなった	べたつく
A 群	18/20	13/20	1/20
B 群	5/20	2/20	0/20

【0045】表2の結果から明かなように、本発明品の乳液であるサンプル（ア）は、従来品の乳液であるサンプル（イ）と同様に感触的な問題もなく、一方、保水効果や賦活効果等の美肌効果については格段に優れていることが実証された。

【0046】実験5. 毛髪保護効果

【サンプル】

（ウ）本発明の実施例4のヘアーローション

（エ）本発明の実施例4のヘアーローションからMPC

重合体を除去（水を増量）した従来のヘアーローション ※

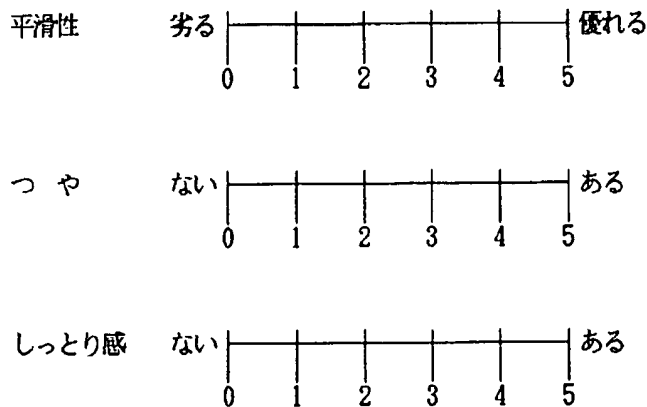
※【0047】【実験方法】これまでパーマ、ブリーチ等の処理を行なったことのない邦人女性の毛髪10g（長さ10cm）を束ね、これにサンプル（ウ）または（エ）のヘアーローションの所定量を塗布した後、風乾した。

20 評価は、専門パネラー5名により下記表3に示す基準に従って官能評価し、その平均点を表4に示した。尚、評価項目は毛髪の平滑性、つやならびにしっとり感（保湿性）について行なった。

【0048】

【表3】

官能評価基準



【0049】

【表4】

11

12

	平滑性	つや	しっとり感
サンプル(ウ)	4.6	3.6	4.6
サンプル(エ)	2.9	2.6	2.9

【0050】表4の結果に示された如く、本発明品のヘアローションであるサンプル(ウ)は、従来品のヘアローションであるサンプル(エ)に比し、毛髪の平滑性、つやならびにしっとり感の何れにおいても優れていることが明らかとなった。

【0051】実験6. ラメラ層の安定化

細胞間脂質類似物質であるレシチン(EPC)にてラメラを作り、MPC重合体が、レシチンからなるラメラ構造の配列を規則的にし、分子間をタイト(ラメラ層の安定化・形成促進)による作用があるかをX線小角散乱で検討した。

【0052】〔実験方法〕レシチンと水とを90～65：10～35の重量比で混合し、対照品のラメラ相を調製した。一方、対照品の水の一部をMPC重合体で置換、混合してラメラ相を調製した。得られたラメラ相についてX線回折装置(日本電子製JDX-3500)を用いて、ラメラ相の面間隔を測定した。その結果を図4に示した。

【0053】〔測定条件〕

- ・小角散乱装置：日本電子製DX-L SV3
- ・ディテクター：シンチレーションカウンター
- ・線源：Cu線
- ・電圧：45KV
- ・電流：200mA
- ・測定温度：22～24℃
- ・試料はセルホルダーに4μmのマイラーの間にはさんで測定

【0054】〔結果〕図4に示したとおり、レシチン／

水=90～65／10～35重量比の混合物は面間隔39～58Åの範囲で層状構造を持つラメラ相を形成する。水をMPC重合体溶液に置換していくとd値は低下した。又、小角散乱ピーク(図略)をみると、MPC重合体添加により水添加系よりもレシチンの分子の方向性や配列が整っていることが判明した。このことは、以下のことを反映していると考えられる。ラメラ液晶相の面間隔dは疎水性部分(レシチン層)daと水層部分dwとから出来ているので、水をMPC重合体で置換した場合にd値が低下したのは、MPC重合体がレシチン層に入り込んだ結果と考えられる。又、レシチン層にMPC重合体が入りこむことによりレシチン層の分子の配列・規則性が増したと考えられる。以上のことから、MPC重合体はヒト角層間脂質によるラメラ層を安定化し肌荒れ抑制に効果があることが判明した。

【0055】

【発明の効果】本発明によれば、水分保持機能、ラメラ形成促進・安定化作用ならびに皮膚形成能等に基づく皮膚に対する美肌効果、また毛髪に対する美髪効果が格段に優れていることは勿論のこと、安定性上の問題もなく使用することができる。

【図面の簡単な説明】

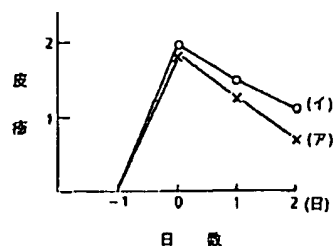
【図1】相対湿度と重量増加率の関係を示す図である。

【図2】日数と皮表コンダクタンス値の関係を示す図である。

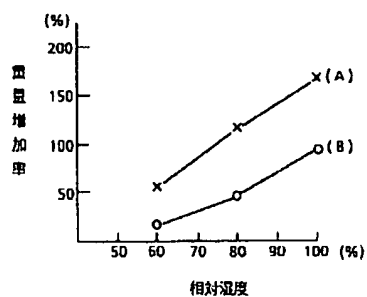
【図3】日数と皮疹との関係を示す図である。

【図4】水相／油相比と面間隔の関係を示す図である。

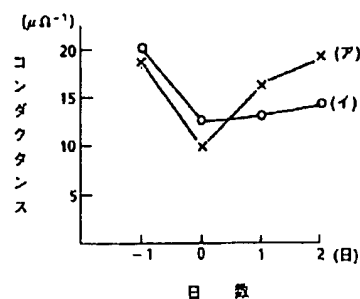
【図3】



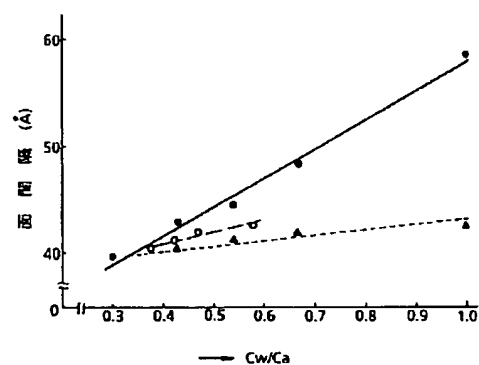
【図1】



【図2】



【図4】



$$Cw/Ca = \frac{\text{水相(水又は(水+PMPC))}}{\text{油相(レシチン又は(レシチン+PMPC))}}$$

● : 水相が単純に増えた場合 $\left(\frac{\text{水}}{\text{レシチン}} \right)$
又はPMPCが全て水相に存在すると仮定した場合
 $\left(\frac{\text{水+PMPC}}{\text{レシチン}} \right)$

○ : PMPC添加系

▲ : PMPCが全てレシチン相に存在すると仮定した場合
 $\left(\frac{\text{水}}{\text{レシチン+PMPC}} \right)$

フロントページの続き

(72)発明者 黒田 秀夫

神奈川県横浜市戸塚区柏尾町560 ポーラ
化成工業株式会社戸塚研究所内

(72)発明者 狩野 愛

神奈川県横浜市戸塚区柏尾町560 ポーラ
化成工業株式会社戸塚研究所内

(72)発明者 中林 宜男

千葉県松戸市小金原5-6-20

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.